

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 042 090**  
**A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 81104160.7

(22) Anmeldetag: 01.06.81

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 09 B 67/22, D 06 P 1/16,**  
**C 09 B 57/14, C 09 B 57/02,**  
**C 09 B 57/00**

(30) Priorität: 12.06.80 DE 3021947

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 23.12.81  
**Patentblatt 81/51**

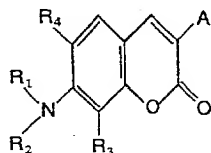
(84) Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB IT LI

(71) Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken**  
**und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

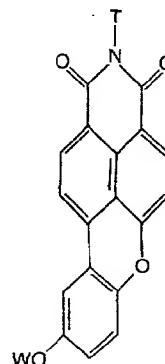
(72) Erfinder: **Wiegner, Dieter, Nothauser Feld 4,**  
**D-5068 Odenthal (DE)**  
**Erfinder: Harnisch, Horst, Dr., Heinenbusch 4,**  
**D-5203 Much (DE)**  
**Erfinder: Raue, Roderich, Dr.,**  
**Berta-von-Suttner-Strasse 48, D-5090 Leverkusen (DE)**
(54) **Farbstoffpräparation sowie deren Verwendung als Warn- und Signalfarbe.**

(57) Zum Färben von Warnkleidung aus hydrophoben Fasermaterialien in einem genormten Leuchtorange-Farbtönen eignen sich hervorragend Mischungen eines Gelbfarbstoffs der Formel

oder der Formel



worin

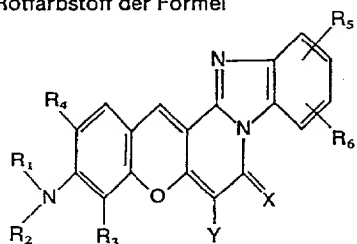
R<sub>1</sub> Alkyl,  
R<sub>2</sub> Wasserstoff oder Alkyl oder R<sub>1</sub> mit R<sub>2</sub> oder R<sub>1</sub> bzw.  
R<sub>2</sub> mit R<sub>3</sub> bzw. R<sub>4</sub> einen Ring bilden können, und  
A einen Benzoxazol-, Benzimidazol-, Benzthiazol-,  
Chinazolon- oder Thiadiazolrest bedeuten,


(Fortsetzung nächste Seite)

**EP 0 042 090 A2**

worin

W und T gegebenenfalls substituiertes Alkyl bedeuten,  
mit einem Rotfarbstoff der Formel



worin

R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> für Wasserstoff, Chlor, Alkyl oder Alkoxy  
stehen und

X NH oder O und

Y CN oder CONH<sub>2</sub> bedeuten.

- / -

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen K/kl-c

Farbstoffpräparation sowie deren Verwendung als Warn-  
und Signalfarbe

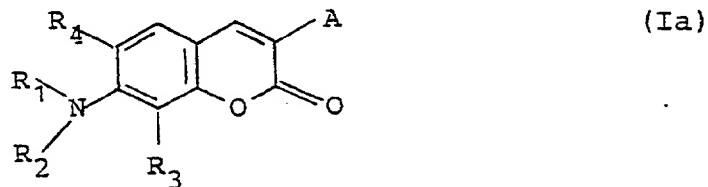
Gegenstand der Erfindung sind Präparationen von Dispersionsfarbstoffen mit einem fluoreszierenden Orange-Rot-Farbton gemäß der vom Ausschuß für Lieferbedingungen und Gütesicherung beim deutschen Normenausschuß festgelegten Norm RAL 2005 und einem Leuchtdichtefaktor  $B \geq 0.45$  gemäß DIN 16 954, sowie deren Verwendung zum Färben von Textilmaterialien zur Herstellung von Warnschutzbekleidung und Warnzeichen:

- Warnkleidung, wie Warnwesten, -jacken und -hosen, sowie
- 10 Warnzeichen, wie Armbinden, Gurte und Mützenbezüge, die jene Normen erfüllen, wurden bisher praktisch ausschließlich durch direktes Aufbringen einer Polyamid- oder Polyurethanbeschichtung, in welche fluoreszierende Pigmente eingebettet sind, auf Baumwollgewebe hergestellt.
- 15 Diese Bekleidung weist jedoch den Nachteil auf, daß die Beschichtungen nicht genügend abriebfest sind und die darin enthaltenen Pigmente nur eine geringe Lichtechtheit aufweisen.

Le A 20 395 - Ausland

Versuche, fluoreszierende Farbstoffe mit jenem normge-  
 rechten Orange-Rot-Farbton direkt auf die Textilfasern  
 zu bringen, waren bislang wenig erfolgreich, da die hier-  
 für verwendeten Farbstoffe nicht die geforderte hohe  
 5 Leuchtkraft und/oder ausreichende Gebrauchsechtheiten  
 ergaben und Mischungen von geeigneten Fluoreszenz-Farb-  
 stoffen eine Fluoreszenzminderung oder -löschung zeigten.

Es wurde nun gefunden, daß man hydrophobe Fasermate-  
 rialien direkt, d.h. ohne Verwendung von Bindern, Be-  
 10 schichtungsmittel etc., in dem gewünschten Farbton und  
 entsprechend den geforderten Normwerten färben kann,  
 wenn man Farbstoffpräparationen verwendet, die eine  
 Mischung eines Gelbfarbstoffs der Formel



15 worin

$R_1$  und  $R_2$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl- $C_1$ - $C_3$ -alkyl und  $R_3$  und  
 $R_4$  einzeln Wasserstoff bedeuten,

$R_1$  und  $R_2$  gemeinsam einen Rest der Formel  $-(CH_2)_2-Z-(CH_2)_2-$

$R_1$  mit  $R_4$  einen Rest der Formel  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$   
 oder  $-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-$  und

20  $R_2$  mit  $R_3$  einen Rest der Formel  $-(CH_2)_3-$

Le A 20 395

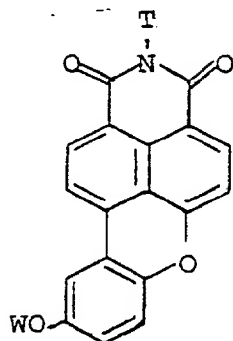
bilden können, wobei

Z für O, NH, N-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> oder eine direkte Bindung und

A für einen Rest der Benzoxazol-, Benzimidazol-, Benzthiazol-, Chinazolon- oder Thiadiazolreihe

5 steht,

oder der Formel



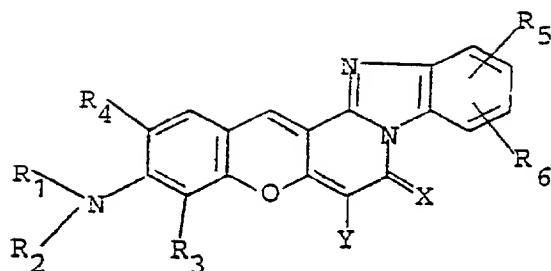
(Ib)

worin

W für C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl und

10 T für gegebenenfalls durch OH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenyl oder Cl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen,

mit einem Rot-Farbstoff der Formel



(II)

worin

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  die obengenannte Bedeutung haben,

$R_5$  und  $R_6$  für Wasserstoff, Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  
5  $C_1$ - $C_2$ -Alkoxy,

X für NH oder O und

Y für CN oder  $CONH_2$  stehen,

enthalten.

Die Farbstoffe der Formeln Ia, Ib und II sind durchweg  
10 bekannt und beispielsweise in der folgenden Patentliteratur beschrieben: DE-AS 1 098 125, DE-AS 1 569 761, DE-AS 1 770 818, DE-AS 2 005 933, DE-AS 2 030 507, DT-OS 2 406 220 und 2 529 434.

Die heterocyclischen Reste A in Formel (Ia) können  
15 übliche Substituenten enthalten, z.B.  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Chlor,  $C_1$ - $C_2$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Phenyl- $C_1$ - $C_3$ -alkyl.

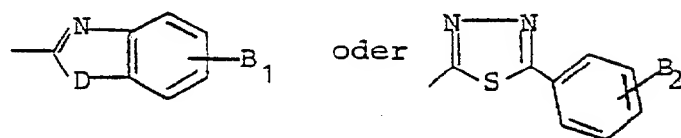
Le A 20 395

Bevorzugt sind Farbstoffpräparationen, die Mischungen von Farbstoffen der Formeln Ia und II, worin

$R_1$  und  $R_2$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und

A einen Rest der Formel.

5



worin

$B_1$  = H, Cl,  $CH_3$ ,  $CH_3O$  oder  $C_2H_5O$

$B_2$  = H,  $CH_3$  oder Cl

10  $D$  = O, S, NH, N- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder NHCO (CO am Aromaten),

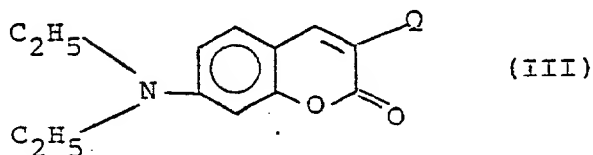
$X$  = NH oder O

$Y$  = CN und

$R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  = Wasserstoff bedeuten,

enthalten.

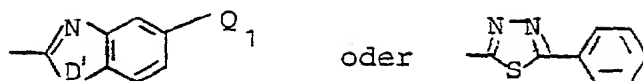
15 Von besonderer technischer Bedeutung sind Farbstoffpräparationen, die eine Mischung eines Farbstoffs der Formel



Le A 20 395

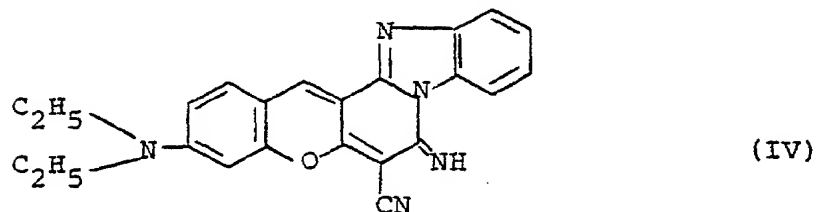
worin

Q für einen Rest der Formeln



Q<sup>1</sup> für H, CH<sub>3</sub> oder Cl und

5 D' für O, NH oder NHCO (CO an Aromaten) stehen,  
mit einem Farbstoff der Formel



enthalten.

Ganz besonders bevorzugt sind Farbstoffkomponenten der  
10 Formel III mit D' = O.

Das zur Einstellung des gewünschten Farbtons erforderliche Mischungsverhältnis der Gelb- und Rotfarbstoffe kann in üblicher Weise durch eine Farbrezepturberechnung ermittelt werden.

15 Die neuen Farbstoffpräparate können neben der erfindungswesentlichen Farbstoffmischung übliche Hilfsmittel, wie Dispergier- und Streckmittel, enthalten.

Sie eignen sich zum Färben und Bedrucken der üblichen hydrophoben Fasern, wie Celluloseester-, synthetische  
20 Polyamid- und insbesondere Polyesterfasern nach bekannten Methoden, vorzugsweise nach dem Hochtemperaturverfahren bei 110 - 140°C.

Le A 20 395



0042090

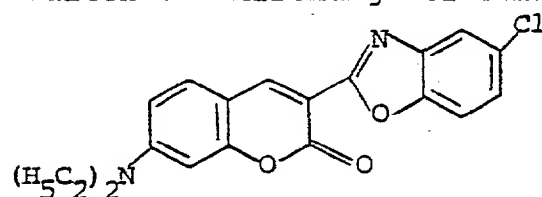
- 7 -

Der gewünschte Farbton kann selbstverständlich auch dadurch erzeugt werden, daß man die Einzelfarbstoffe im Färbebad miteinander vermischt.

Le A 20 395

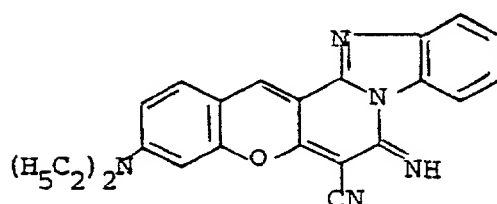
Beispiel 1

Eine Polyesterwirkware wird bei 40°C in ein Färbebad  
 eingebracht, das bei einem Flottenverhältnis von 1:20  
 und einem pH-Wert von 5 1 g/l eines handelsüblichen  
 5 anionischen Dispergiermittels und 3 % einer feinver-  
 teilten 1:1-Mischung der Farbstoffe der Formeln



(1)

(10 %ig, mit üblichen  
 Stellmitteln)



(2)

(20 %ig, mit üblichen  
 Stellmitteln)

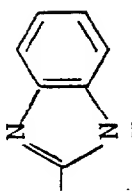
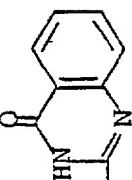
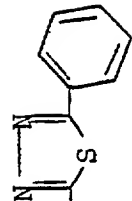
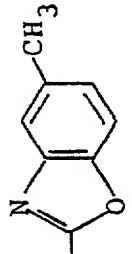
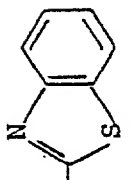
enthält. Man färbt 60 Min. bei 130°C und unterwirft  
 10 die erhaltene Färbung einer üblichen alkalisch-redukti-  
 ven Nachbehandlung.

Die so gefärbte Wirkware entspricht dem Farbton RAL 2005  
 und hat einen Leuchtdichtefaktor  $B = 0.47$ .

Verfährt man wie vorstehend angegeben, ersetzt jedoch  
 15 den Gelbfarbstoff (1) durch einen anderen Farbstoff der  
 Formel Ia entsprechend seinem Färbeäquivalent (defi-  
 niert nach DIN 53 204), so erhält man ebenfalls norm-  
 gerechte Leuchtorangefärbungen mit den angegebenen  
 Leuchtdichtefaktoren:

Le A 20 395

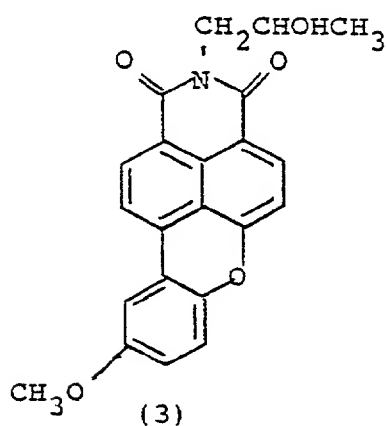
## Mischungen des Farbstoffs (2) mit Gelbfarbstoffen der Formel Ia

Beispiel	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	A	$\beta$
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H		0.47
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H		0.45
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H		0.47
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H		0.46
6	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H		0.45

Le A 20 395

Beispiel 7

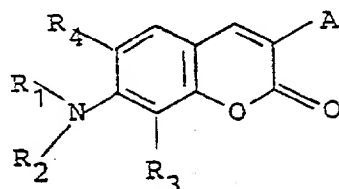
Man verfährt, wie in Beispiel 1 angegeben, ersetzt jedoch den Gelbfarbstoff der Formel (1) durch den Farbstoff der Formel



- 5 entsprechend seinem Färbeäquivalent (definiert nach DIN 53 204), so erhält man ebenfalls eine Färbung im gewünschten Signalorangeneton mit einem  $\beta$ -Wert = 0,45.

Patentansprüche

1. Farbstoffpräparation von fluoreszierenden Dispersionsfarbstoffen mit einem Leuchtorange-Farbtönen gemäß der vom Ausschuß für Lieferbedingungen und Gütesicherung beim deutschen Normenausschuß festgelegten Norm RAL 2005 und einem Leuchtdichtefaktor  $\beta \geq 0.45$  gemäß DIN 16 954, enthaltend eine Mischung eines Farbstoffs der Formel



(Ia)

10 worin

$R_1$  und  $R_2$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl- $C_1$ - $C_3$ -alkyl und  $R_3$  und  $R_4$  einzeln Wasserstoff bedeuten,

$R_1$  und  $R_2$  gemeinsam einen Rest der Formel  
 $-(CH_2)_2-Z-(CH_2)_2-$

15  $R_1$  mit  $R_4$  einen Rest der Formel  $-(CH)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$   
 oder  $-C(CH_3)_2$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$  und

$R_2$  und  $R_3$  einen Rest der Formel  $-(CH_2)_3-$

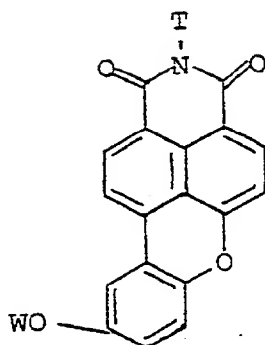
bilden können, wobei

Z für O, NH,  $NCH_3$ ,  $CH_2$  oder eine direkte Bindung,

A für einen Rest der Benzoxazol-, Benzimidazol-,  
Benzthiazol-, Chinazolon- oder Thiadiazol-  
reihe

steht,

5 oder der Formel



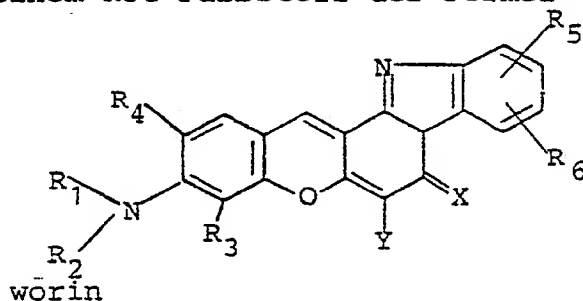
(Ib)

worin

W für  $C_1$ - $C_2$ -Alkyl,

10 T für gegebenenfalls durch OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Phenyl  
oder Cl substituiertes  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl stehen,

mit einem Rot-Farbstoff der Formel



(II)

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  die obengenannte Bedeutung haben,

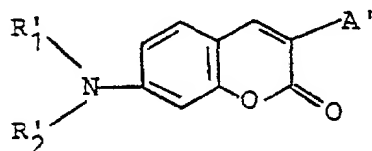
Le A 20 395

$R_5$  und  $R_6$  für Wasserstoff, Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl  
oder  $C_1$ - $C_2$ -Alkoxy,

X für NH oder O und

Y für CN oder  $CONH_2$  stehen.

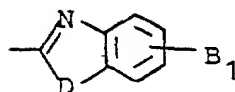
- 5 2. Farbstoffpräparationen gemäß Anspruch 1, ent-  
haltend eine Mischung eines Farbstoffs der Formel



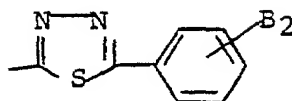
worin

$R'_1$  und  $R'_2$  für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,

10 A' für einen Rest der Formel



oder



$B_1$  für H, Cl,  $CH_3$ ,  $CH_3O$  oder  $C_2H_5-O$

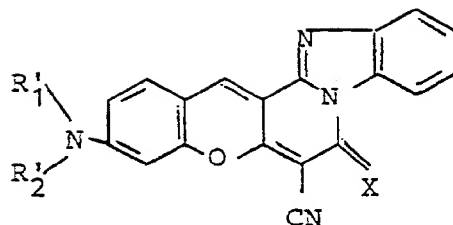
$B_2$  für H,  $CH_3$  oder Cl und

15 D für O, S, NH,  $N-C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder NHCO  
(CO am Aromaten)

stehen,

mit einem Farbstoff der Formel

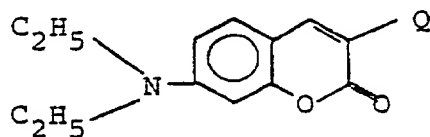
Le A 20 395



worin

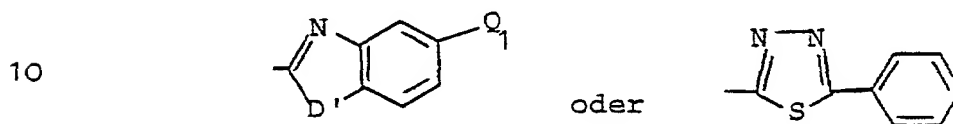
$R_1'$  und  $R_2'$  die oben genannte Bedeutung haben und  
X für NH oder O steht.

- 5 3. Farbstoffpräparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend  
eine Mischung eines Farbstoffs der Formel



worin

Q für einen Rest der Formel

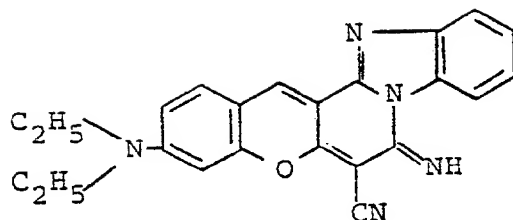


$Q_1$  für H,  $CH_3$  oder Cl und  
 $D'$  für O, NH oder NHCO (CO am Aromaten)

stehen,

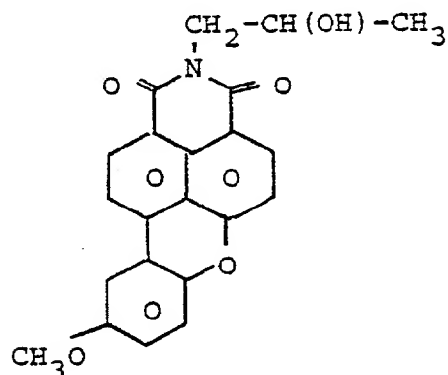
mit einem Farbstoff der Formel



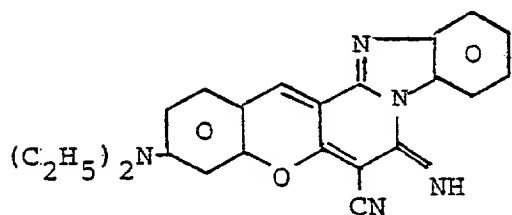


4. Farbstoffpräparationen gemäß Anspruch 3, worin D' für O steht.

5. Farbstoffpräparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend eine Mischung eines Farbstoffs der Formel



mit einem Rotfarbstoff der Formel



10 6. Verwendung der Farbstoffpräparationen gemäß Anspruch 1 zum Färben oder Bedrucken von Warnkleidung und Warnzeichen.

7) Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Warnkleidung und Warnzeichen, dadurch gekennzeichnet, daß man Färbebäder bzw. Druckpasten verwendet, die eine Mischung von Farbstoffen gemäß Anspruch 1 enthalten.



(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 042 090**  
**A3**

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81104160.7

(22) Anmeldetag: 01.06.81

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 09 B 67/22

D 06 P 1/16, C 09 B 57/14

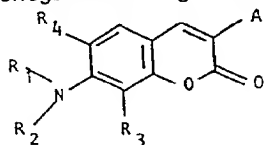
C 09 B 57/02, C 09 B 57/00

(30) Priorität: 12.06.80 DE 3021947

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
23.12.81 Patentblatt 81/51(88) Veröffentlichungstag des später  
veröffentlichten Recherchenberichts: 30.12.81(84) Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB IT LI(71) Anmelder: BAYER AG  
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen  
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)(72) Erfinder: Wiegner, Dieter  
Nothausen Feld 4  
D-5068 Odenthal(DE)(72) Erfinder: Harnisch, Horst, Dr.  
Heinenbusch 4  
D-5203 Much(DE)(72) Erfinder: Raue, Roderich, Dr.  
Berta-von-Suttner-Strasse 48  
D-5090 Leverkusen(DE)

(54) Farbstoffpräparation sowie deren Verwendung als Warn- und Signalfarbe.

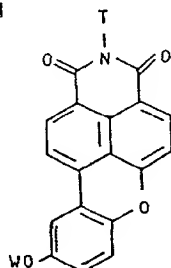
(57) Zum Färben von Warnkleidung aus hydrophoben Faser-  
materialien in einem genormten Leuchtorange-Farbtönen ein-  
gen sich hervorragend Mischungen eines Gelbfarbstoffs der  
Formel



worin

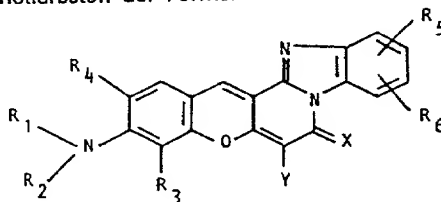
R<sub>1</sub> Alkyl,

R<sub>2</sub> Wasserstoff oder Alkyl oder R<sub>1</sub> mit R<sub>2</sub> oder R<sub>1</sub> bzw. R<sub>2</sub> mit  
R<sub>3</sub> bzw. R<sub>4</sub> einen Ring bilden können, und  
A einen Benzoxazol-, Benzimidazol-, Benzthiazol-, Chinazo-  
lon- oder Thiadiazolrest bedeuten,  
oder der Formel



worin

W und T gegebenenfalls substituiertes Alkyl bedeuten, mit  
einem Rotfarbstoff der Formel



worin

R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub>

für Wasserstoff, Chlor, Alkyl oder Alkoxy  
stehen und  
NH oder O und  
CN oder CONH<sub>2</sub> bedeuten.

X

Y



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0042090

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 4160

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	FR - A - 2 205 556 (BASF) & DE - A - 2 253 538 & DE - A - 2 328 146		C 09 B 67/22 D 06 P 1/16 C 09 B 57/14 57/02 57/00
A	US - A - 4 005 111 (MACH, SCHEUER-MANN) & DE - A - 2 144 591		
PA	EP - A - 0 026 463 (HOECHST)		
DA	DE - A - 1 098 125 (J.R. GEIGY)		
A	FR - A - 1 590 506 (HOECHST)		
DA	& DE - A - 1 569 761 & DE - A - 1 770 818		
A	FR - A - 2 042 045 (SUMITOMO)		
DA	& DE - A - 2 005 933		
A	GB - A - 1 329 043 (BAYER)		
DA	& DE - A - 2 030 507		
DA	DE - A - 2 406 220 (BASF)		
A	FR - A - 2 316 293 (BASF)		
DA	& DE - A - 2 529 434		
-----			
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 09 B 67/22 57/02 57/00 57/4 D 06 P 1/16 3/54
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	02-10-1981	DAUKSCH	

EPA form 1503.1 06.78